

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-095565

(43)Date of publication of application : 25.03.2004

(51)Int.Cl. H01M 8/02

(21)Application number : 2003-428699 (71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 25.12.2003 (72)Inventor : SASAKI YASUYORI

(54) GASKET FOR LAMINATED FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a gasket for a laminated fuel cell which has excellent adhesiveness to a laminated fuel cell component such as porous carbon for forming a carbon electrode, and reduces a thickness.

SOLUTION: The gasket for the laminated fuel cell impregnates a seal material in a gap part of a seal part of a sealed object having the gap part to integrate the seal material. The gasket for the laminated fuel cell is vulcanized while being integrated with the sealed object without coating a liquid seal material or mounting an O-ring in assembling as conducted conventionally. Therefore, secure sealing of the sealed object can be achieved and the thickness of the seal part can be reduced.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-95565

(P2004-95565A)

(43) 公開日 平成16年3月25日(2004.3.25)

(51) Int.Cl.⁷

H01M 8/02

F I

H01M 8/02

S

テーマコード (参考)

5H026

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2003-428699 (P2003-428699)
 (22) 出願日 平成15年12月25日(2003.12.25)
 (62) 分割の表示 特願平10-180976の分割
 原出願日 平成10年6月26日(1998.6.26)

(71) 出願人 000004385
 N O K 株式会社
 東京都港区芝大門1丁目12番15号
 (74) 代理人 100066005
 弁理士 吉田 俊夫
 (74) 代理人 100114351
 弁理士 吉田 和子
 (72) 発明者 佐々木 康順
 神奈川県藤沢市辻堂新町4-3-1 N O
 K 株式会社内
 Fターム(参考) 5H026 AA02 BB02 BB03 CX04 EE05
 EE18 EE19 HH00 HH03

(54) 【発明の名称】 積層型燃料電池用ガスケット

(57) 【要約】

【課題】 カーボン電極を形成する多孔質カーボン等の積層型燃料電池構成部品などに対する接着性にすぐれ、薄肉化可能な積層型燃料電池用ガスケットを提供する。

【解決手段】 空隙部を有するシール対象物のシール部の空隙部分にシール材料を含浸せしめ、シール材料を一体化させた積層型燃料電池用ガスケット。この積層型燃料電池用ガスケットは、従来行われていた如く、組立時に液状シール材を塗布したり、Oリングを装着したりすることなく、シール対象物と一体化された状態で加硫され、そのためシール対象物の確実なシールを可能とし、またシール部の薄肉化をも可能とする。

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

空隙部を有するシール対象物のシール部の空隙部分にシール材料を含浸せしめ、シール材料を一体化させた積層型燃料電池用ガスケット。

【請求項 2】

空隙部を有するシール対象物に、シール材体積分にシール対象物のシール部の空隙部分に相当する体積分を加えたシール材料を一体化させた積層型燃料電池用ガスケット。

【請求項 3】

空隙部を有するシール対象物に、シール材体積分にシール対象物のシール部の空隙部分に相当する体積分を加えたシール材料を加硫一体化させた積層型燃料電池用ガスケット。 10

【請求項 4】

空隙部を有するシール対象物が多孔質カーボンシートである請求項 1、2 または 3 記載の積層型燃料電池用ガスケット。

【請求項 5】

シール材料が液状のゴムまたは樹脂である請求項 1、2 または 3 記載の積層型燃料電池用ガスケット。

【請求項 6】

液状のゴム材料が 10^5 ポアズ(室温)以下の粘度を有する液状パーフルオロゴムである請求項 5 記載の積層型燃料電池用ガスケット。

【請求項 7】

シール材料を含浸させた延伸多孔質 PTFE シートと多孔質カーボンシートとを加硫一体化させた積層型燃料電池用シール材。 20

【請求項 8】

空隙部を有するシール対象物にシール材料を所定のシール材厚みになるようにコーティングした後、または空隙部を有するシール対象物をインサートした金型内にシール材料を注入した後、圧縮成形、トランスファー成形または射出成形することにより加硫一体化させることを特徴とする積層型燃料電池用ガスケットの製造法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、積層型燃料電池用ガスケットに関する。更に詳しくは、カーボン電極を形成する多孔質カーボンに対する接着性にすぐれた積層型燃料電池用ガスケットに関する。 30

【背景技術】**【0002】**

燃料電池は、燃料極および酸素極表面上に白金系触媒を超微粒子状でコーティングし、例えば燃料の水素と酸素とを電極表面で電極反応させて発電する装置であり、通常の燃焼反応とは異なる反応で発電する装置である。

【0003】

それに用いられる電極としては、電子伝導性にすぐれ、電気化学的に安定でかつリン酸等の電解質で変質しない材料、例えば無定形炭素あるいはグラファイトの粉体あるいは繊維が好適に用いられている。カーボン電極は、電極反応で燃料水素のイオン化に伴って電子を受け取り、これが電流および電圧となるので、要求される高い電子伝導性を満足させるばかりではなく、このイオン化を効率良く進める役割をも果している。 40

【0004】

この電極反応は、燃料との気-固相接触反応であることから、表面積を可能な限り大きくしたいという要求もある。このことは、材料の構造面からみると多孔質化して、気体との接触面積を大きくすることを意味するが、高導電性のカーボンは剛性が高く脆いので、多孔質化(約40~70%の多孔度)と共に材料強度は低下するようになり、この点はカーボンの種類を選択することにより、その適性を図っている。

【0005】

また、気-固相接触反応であるので、触媒が液体の電解質や生成水等と接触すると、燃料ガスの液体中の拡散律速反応となり、直接燃料気体と接触する場合と比べて、その反応速度は著しく遅くなる。

【0006】

このような点から、通常用いられているカーボン材料は、グラファイト化度の高いカーボン繊維の短繊維またはグラファイト微粒子をポリテトラフルオロエチレン(PTFE)等の撥水性にすぐれた樹脂で固めた材料、あるいはカーボン繊維の織布にPTFE等の水性ディスページョンで撥水処理した材料などが主であり、いずれも液体に濡れないように処理されている。

【0007】

更に、燃料電池においては、発電効率、装置の寿命や安定性の面から、流体の漏れをシールすることが求められている。特に、電極端部では、多孔質部を通してのガスまたは電解液等の透過(漏れ)は、ポアゼイユ流れやクヌーセン流れで示されるような通常の溶解・拡散過程の濃度勾配に基く拡散流れと比べて著しく大きいことも問題である。

【0008】

また、燃料電池は、一辺が約10~50cm、厚みが約0.1~数mmの電極やセパレータ等のシートを数100枚重ねた構造をとっており、各シートは薄くてしわになったりあるいはカーボンシートにうねりがあることなどから、位置ずれやシール面圧の不均一化などによるシール部からの漏れがしばしば問題となっている。また、これらの積層作業性の悪さも、大きな問題となっている。

【0009】

実用段階にあるリン酸形燃料電池の構成部品のシールには、一般にPTFE製のシール材が使用されている。PTFEは、200℃、濃リン酸電解質下というような過酷な条件下で使用されるリン酸形燃料電池のシール材として使用可能であるものの、樹脂材料であるので硬く、加工性が悪いなどの欠点がみられる。

【0010】

このため、PTFEを用いたシール材の場合には、熱的、化学的には耐え得るものの、カーボン電極を形成する多孔質カーボンの表面凹凸を完全にシールすることができず、若干の燃料ガスのリークを容認するか、あるいは電極表面をPTFEの水性ディスページョン等でコーティングして平らにし、焼成してからPTFEシール材を加圧してシールする方法などがとられている。従って、積層型燃料電池の組立工程には、手間がかかるばかりではなく、シールが不安定であり、また薄肉化できないなどの問題を抱えている。

【特許文献1】特公昭58-78372号公報

【特許文献2】特開昭59-68171号公報

【0011】

また、シリコン系やエポキシ系の液状シール材を用いた場合には、耐熱性や耐薬品性の面で、特にリン酸やアルカリ液が電解液の場合には、長期シールの信頼性の点で使用できないという問題がある。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明の目的は、カーボン電極を形成する多孔質カーボン等の積層型燃料電池構成部品などに対する接着性にすぐれ、薄肉化可能な積層型燃料電池用ガスケットを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

かかる本発明の目的は、空隙部を有するシール対象物のシール部の空隙部分にシール材料を含浸せしめ、シール材料を一体化させた積層型燃料電池用ガスケットによって達成される。

【発明の効果】

10

20

30

40

50

【0014】

本発明に係る積層型燃料電池用ガスケットは、従来行われていた如く、組立時に液状シール材を塗布したり、Oリングを装着したりすることなく、シール対象物と一体化された状態で加硫され、そのためシール対象物の確実なシールを可能とし、またシール部の薄肉化をも可能とする。

【0015】

このようなシール対象物としては、積層型燃料電池の構成部品である多孔質カーボン電極板、高分子固体電解質膜、セパレータ、冷却板、モジュール、マニホールド等が挙げられ、好ましくは多孔質カーボン電極に適用される。そして、電極面方向では、材料の座屈強度以下の接触面圧でシールすることが可能となる。また、シール材料がシール対象物のシール部の空隙部分に入り込んだ状態で加硫が行われているので、物理的に完全なる接着が行われており、従来のシールが接触面圧でシールしなければならなかったために生じた電極の座屈破壊やシール材の厚肉化の問題もなく、燃料電池ユニットの製造が容易となる。

10

【0016】

さらに、本発明に係るガスケットで用いられるシール材料は、好ましくはゴム状弾性体であるので、接触面方向に多少のうねりがあっても低圧で面接触することができ、また多孔質カーボン電極の空隙部に浸透して、多孔質部の流体の漏れをシールすると共に、他部材、例えば延伸多孔質PTFEシート等との接合も可能である。

【0017】

特に、シール材料として 10^2 ポアズ以下、好ましくは 10^4 ポアズ以下の粘度(室温)を有する液状パーフルオロゴムまたはこれとPTFE微粉末との混合物を用いた場合には、耐熱性および耐薬品性にすぐれているので、特にリン酸形燃料電池等のガスおよび液(電解液または反応生成物の水)のシールに適している。リン酸形燃料電池は、 200°C 付近で濃リン酸を電解質として使用しているので、通常のシール材料では劣化が激しくて使用できず、そのため耐熱性、耐薬品性にすぐれたPTFEがシール材料として従来使用されている。しかるに、多孔質カーボン電極の強度が不足しているため低面圧(0.5MPa程度)でのシールを必要としているが、このような低面圧でシールするにはPTFEは硬すぎる材料であり、更に使用温度である 200°C でのクリープも大きいことからシールの信頼性に欠けるものがあり、間隙部から燃料ガスが漏れて発電効率の低下や安全性の面から装置の運転を停止させる原因ともなっていたが、上記シール材料を使用した場合には、もはやそのようなこともない。

20

30

【0018】

このようなシール材料は、電極面および電極端部のシール以外にも、セパレータ、単電池を数個単位で一体化したモジュール、発電を伴う発熱を除去する冷却板等も対象として使用することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

空隙部を有するシール対象物としては、多孔質カーボン電極板、高分子固体電解質膜、セパレータ、冷却板、モジュール、マニホールド等の積層型燃料電池構成部品が挙げられる。

40

【0020】

シール材料としては、液状のゴムまたは樹脂、好ましくは液状パーフルオロゴムが用いられる。液状パーフルオロゴムとしては、 10^2 ポアズ以下、好ましくは 10^4 ポアズ以下の粘度(室温)を有するものが用いられ、例えば2液混合タイプの熱硬化性液状パーフルオロゴムが用いられる。実際には、市販品である信越化学製品SIFEL3500等がそのまま用いられる。

【0021】

2液混合タイプの場合には、そのゴム成分の方が上記粘度を有するものが用いられ、これはシール対象物への含浸性や成形性の観点からこのような粘度範囲のものが用いられる。また、PTFE微粉末と共に用いられる場合には、PTFE微粉末は他の物質との混合時に強い

50

せん断力や圧縮力が加わると、粒子同志の融着が起きて流動性が著しく悪化し、また不安定な流動挙動を示すため、このような事態を防止するため、前記の如き低粘度の液状パーフルオロゴムが用いられる。

【0022】

かかる液状パーフルオロゴムには、PTFE微粉末を添加して用いることが好ましく、その混合割合は液状パーフルオロゴムとの合計量に対して約95重量%以下、好ましくは約10~40重量%である。その混合方法としては、これら両者を混合機等で機械的に混合する方法、PTFEの水性ディスパージョンと液状パーフルオロゴムとを混合した後水性媒体を除去する方法、液状パーフルオロゴムの[I]液(硬化剤)に予め所定量のPTFE微粉末をニーダで混合しておき、これに[I]液と等重量の[II]液(ゴム成分)を添加する方法等によって行われる

10

【0023】

シール材料は、空隙部を有するシール対象物と一体化、好ましくは加硫一体化してガasketを形成させる。

【0024】

加硫一体化の方法としては、例えば液状パーフルオロゴム(混合物)をナイフコータのようなコーティング治具を用いて、所定のシール材厚みになるように調節しながらコーティングして加硫する方法、ゴムの型加硫成形でシール対象物をインサートしておき、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形等の方法で加硫する方法、液状パーフルオロゴムの[I]液と[II]液とを混合しながら射出・加硫する反応射出成形(リム成形)方法など、任意の方法で行なうことができる。

20

【0025】

具体的には、多孔質カーボン表面に空隙部のあるシール対象物を一体化させる場合には、シール対象物のシール部の空隙部分の体積分をシール材体積分に加えた量の液状パーフルオロゴム(混合物)をコーティングした後、シール材の膜厚相当の厚さに調整して加硫する方法、射出成形法等でシール対象物をインサートしておき、シール対象物のシール部の空隙部分の体積分をシール材体積分に加えた量を注入し、シール材膜厚相当の厚さに調節して加硫する方法等が用いられる。

【0026】

そのシール部は、主としてシール対象物の端面や他のシール材との接合面乃至その周囲面などである。

30

【実施例】

【0027】

次に、実施例について本発明を説明する。

【0028】

参考例

液状パーフルオロゴム：信越化学製品SIFEL3500

2液混合タイプ熱硬化性液状ゴム

[I]液の粘度約1200ポアズ (硬化剤)

[II]液の粘度約7000ポアズ (ゴム成分)

40

PTFE微粒子：ダイキン製品モールディングパウダー

【0029】

上記液状パーフルオロゴムの[I]液に、予め所定量(組成物中0,10,20,30または50重量%)のPTFE微粉末をニーダで混合しておき、次いで[I]液と等重量の[II]液を加えて混合した

【0030】

混合された組成物について、次の各項目の測定を行った。

接触角：組成物を150℃で30分間プレス加硫し、厚さ1mmのシート状としたものについて、燃料水素ガスの電気化学的反応を阻害する水をはじく目安として、また電解質等の溶解、拡散過程による透過漏れを少くすると

50

共にシール面圧の低い部分からの隙間漏れに対する抗力の目安として、協和界面化学製接触角計を用いて測定(単位:度)

ガス透過係数:組成物を150℃、30分間の条件下でプレス加硫し、得られた厚さ1mmの加硫シートについて、ガス透過試験装置を用いて、25℃で窒素ガスについて測定(単位:cm³/cm²・秒・Pa)

硬さ(JIS A):組成物を150℃、30分間の条件下でプレス加硫し、JIS K-6253に準拠して測定

【0031】

測定結果は、液状パーフルオログムに添加されたPTFE微粉末の重量比と共に、次の表に示される。

10

表

No.	PTFE微粉末(重量%)	接触角	ガス透過係数	硬さ
1	0	40	0.96×10^{-13}	50
2	10	65	0.20×10^{-13}	55
3	20	80	0.07×10^{-13}	63
4	30	90	0.05×10^{-13}	78
5	50	95	0.05×10^{-13}	90

【0032】

実施例1

炭素繊維チョップ(呉羽化学製品M201;平均繊維長130μm、平均繊維径12.5μm)に、PTFE 20
E水性ディスパージョン(三井・デュボンフロロケミカル製品テフロン(登録商標)30-J)を10重量%含浸させ、50℃で乾燥した後400℃でプレス成形し、厚さ0.5mmの多孔質カーボンシート(多孔度55%)を得た。

【0033】

この多孔質カーボンシートを浅い円筒形金型外枠の底面に装置し、その周囲に液状パーフルオログム(SIFEL 3500)の[I]液と[II]液との等量混合物(参考例のNo.1)をリング状にコーティングした後、金型外枠内周面に取付けたリング状の金型可動盤を用いて、多孔質カーボンシートと液状パーフルオログムの全体厚みを0.8mmに調節した後、150℃の高温槽中で30分間加硫した。

【0034】

加硫後、加硫カーボンシートの全体厚さを測定すると0.75mmであり、また一体化したものの接合状態を調べたところ、カーボンシートの破壊となり、十分なる接合強度を有することが確認された。更に、ガスケット状シール部をカットして、その断面部を顕微鏡観察すると、液状パーフルオログムの加硫物が多孔質カーボンシートの空隙部をほぼ完全に埋めていることが確認された。なお、設定膜厚0.3mmに対して、形成されたガスケット状シール部の厚さは0.25mmであった。

30

【0035】

実施例2

実施例1において、参考例のNo.1の代りに、No.3の配合物が用いられた。加硫後の一体化されたカーボンシートは、全体厚みが0.83mmで、また接合状態はカーボンシートの破壊 40
となり、十分なる接合強度を示した。

【0036】

実施例3

実施例1において、参考例のNo.1の代りに、No.5の配合物が用いられた。加硫後の一体化されたカーボンシートは、全体厚みが0.85mmで、また接合状態はカーボンシートの破壊となり、十分なる接合強度を示した。

【0037】

実施例4

PTFEファインパウダー(ダイキン製品ポリフロンF103)に、それに対して20重量%のソルベントナフサを20重量%含浸させ、150℃でペースト押出しし、その後室温条件下で200%延 50

伸し、340℃で10分間焼成して、PTFEのシート状延伸多孔質体(厚さ0.35mm、多孔度62%)を得た。得られた延伸多孔質PTFEシートは、皮革状で柔軟性に富み、加圧によって多孔質部は容易に潰れる性質があり、液体シール性を発揮する。

【0038】

この延伸多孔質PTFEシートに、液状パーフルオログム(SIFEL 3500)の[I]液と[II]液との等量混合物(参考例のNo.1)をシート重量に対して20重量%含浸させ、これに実施例1の厚さ0.5mmの多孔質カーボンシートを接合した後、実施例1と同様の手法により0.7mmの厚さに設定して装着し、150℃で30分間加硫した。

【0039】

加硫した一体化物について、実施例2と同様に接着破壊試験を実施したが、多孔質部の破壊がみられ、接合強度は十分であることが確かめられた。 10

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成17年5月26日(2005.5.26)

【公開番号】特開2004-95565(P2004-95565A)
 【公開日】平成16年3月25日(2004.3.25)
 【年通号数】公開・登録公報2004-012
 【出願番号】特願2003-428699(P2003-428699)
 【国際特許分類第7版】
 H 0 1 M 8/02
 【F I】
 H 0 1 M 8/02 S

【手続補正書】
 【提出日】平成16年7月23日(2004.7.23)
 【手続補正1】
 【補正対象書類名】特許請求の範囲
 【補正対象項目名】請求項7
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【請求項7】

加硫性シール材料を含浸させた延伸多孔質PTFEシートと多孔質カーボンシートとを加硫一体化させた積層型燃料電池用シール材。

【手続補正2】
 【補正対象書類名】特許請求の範囲
 【補正対象項目名】請求項8
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【請求項8】

空隙部を有するシール対象物にシール材料を所定のシール材厚みになるようにコーティングした後、または空隙部を有するシール対象物をインサートした金型内に加硫性シール材料を注入した後、圧縮成形、トランスファー成形または射出成形することにより加硫一体化させることを特徴とする積層型燃料電池用ガスケットの製造法。

【手続補正3】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0015
 【補正方法】変更
 【補正の内容】
 【0015】

このようなシール対象物としては、積層型燃料電池の構成部品である多孔質カーボン電極板、高分子固体電解質膜、セパレータ、冷却板、モジュール、マニホールド等が挙げられ、好ましくは多孔質カーボン電極に適用される。そして、電極面方向では、材料の座屈強度以下の接触面圧でシールすることが可能となる。また、加硫性シール材料がシール対象物のシール部の空隙部分に入り込んだ状態で加硫が行われているので、物理的に完全な接着が行われており、従来のシールが接触面圧でシールしなければならなかったために生じた電極の座屈破壊やシール材の厚肉化の問題もなく、燃料電池ユニットの製造が容易となる。

【手続補正4】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

加硫性シール材料は、空隙部を有するシール対象物と一体化、好ましくは加硫一体化してガスケットを形成させる。